

## DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-SOLIDE PAR UNE TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE

M. BENZINA\*, S. GABSI\*\*, G. LACOSTE\*\*\*

\* Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax, Route de La Soukra, 3038 Sfax, Tunisie

\*\* Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie

\*\*\* Ecole nationale supérieure d'ingénieurs de génie chimique de Toulouse,

Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex, France

(Soumis en octobre 1989, accepté en février 1991)

### RESUME

On étudie dans le présent travail le fonctionnement d'un réacteur à lit fixe de particule de cuivre siège d'une réaction électrochimique de récupération de l'ion  $\text{Cu}^{++}$  en solution sulfurique très diluée.

En dégageant l'aspect particulier de ce type de réacteur, travaillant au courant limite de diffusion, on montre que la mise en oeuvre des bilans massiques conduit à une corrélation liant des nombres adimensionnels permettant le calcul du coefficient de transfert de matière d'un système liquide-solide.

La corrélation, entre le nombre de Reynolds  $\text{Re}$  et de Sherwood  $\text{Sh}$ , trouvée à la suite de la présente étude est :

$$\text{Sh} = 2,1 \text{Re}^{0,35} \text{Sc}^{0,33}$$

Cette dernière est comparée à d'autres, trouvées par différents auteurs, et se trouve en bon accord.

### ABSTRACT

The paper proposes a fonctionnement of a fixed bed electrochemical reactor. The limiting current technique is used to obtain the liquid - solid mass transfer coefficient.

The porous electrode is made of copper particles which are percolated by a dilute solution of  $\text{Cu}^{++}$  ions in a sulphuric acid medium.

We found a correlation between the Reynolds number  $\text{Re}$  and the Sherwood number  $\text{Sh}$  :

$$\text{Sh} = 2,1 \text{Re}^{0,35} \text{Sc}^{0,33}$$

This correlation is compared with empirical ones obtained by several authors and good agreement is obtained by observed.

### INTRODUCTION

De nombreuses opérations fondamentales de transfert en Génie Chimique font intervenir une phase solide et une phase fluide, comme la dissolution d'un solide dans un liquide, la cristallisation, l'extraction liquide-solide, l'échange d'ions, l'adsorption, les réactions catalytiques...

L'intensité de l'échange de matière d'une phase dans l'autre est exprimée par un coefficient, dit de transfert de masse (ou de matière). Très souvent les résultats sont représentés sous la forme de corrélations liant les groupes caractéristiques adimensionnels. Cette procédure, classiquement utilisée en génie chimique, est particulièrement intéressante dans la présentation, la corrélation des

résultats et leur comparaison avec des systèmes analogues.

Depuis quelques années un intérêt considérable a été porté à l'étude des réacteurs électrochimiques à lits volumiques ou tridimensionnels constitués d'un empilement de grilles métalliques (réf.1), de granules (réf.2), de poudre de carbone (réf.3) ou encore de particules sphériques conductrices (réf.4, 5) ces électrodes ont été plus particulièrement conçues en vue de récupérer des métaux contenus en faible concentration, dans les effluents industriels (réf.5) ; (réf.6) ; (réf.7).

Le caractère volumique de la matrice solide confère à ces réacteurs une surface d'échange considérable et par suite un bon coefficient de transfert de matière d'où l'intérêt porté pour ces contacteurs dans le traitement des solutions diluées. D'autre part, le caractère de milieu poreux granulaire constituant le corps de ces réacteurs percolés par la solution à traiter confère à ces réacteurs une très bonne agitation et par suite un très bon transfert convectif.

Nous avons entrepris l'étude d'un réacteur électrochimique à lit fixe conique (réf.7) constitué de billes de cuivre en vue de la récupération sélective du cuivre en solution lorsqu'il est présent en concentration très faible.

L'objet de ce travail est de présenter l'étude du transfert de matière solide - liquide dans ce type particulier de réacteur et de fournir une corrélation empirique générale de transfert de masse. Cette dernière sera comparée à d'autres corrélations effectuées sur des géométries différentes de réacteurs.

## CORRELATION DE TRANSFERT DE MATIERE

De nombreux auteurs (réf.8) ; (réf.9) ont recherché des relations générales de la forme puissance :

$$Sh = G Re^b Sc^a \quad (1)$$

où la viscosité de la solution électrolytique est supposée constante et l'exposant "a" égal à 1/3. D'autres (réf.6) ; (réf.10) proposent des relations de la forme :

$$Sh = A' + B Re^b Sc^a$$

Dans ces relations :

$$Re = \frac{v d_p}{\nu}$$

est le nombre de Reynolds relatif à la particule et caractérise l'hydrodynamique du système;

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

est le nombre de Schmidt, il représente les propriétés physiques du fluide et de l'espèce diffusante;

$$Sh = \frac{k d_p}{D}$$

est le nombre de Sherwood, il mesure l'intensité du transfert.

Le terme A' correspond à une valeur minimale du nombre de Sh pour un obstacle plongé dans un milieu fluide infini au repos (ref.11) ( $Re \rightarrow 0$ ) et tend vers la valeur 2, dans le cas du transfert diffusionnel autour d'une sphère unique. Généralement et particulièrement lorsque le nombre de Reynolds est élevé, le terme A' reste négligeable devant  $B Re^b Sc^a$ . La valeur de l'exposant "b" varie de 1/3 à 1/2, selon le régime hydrodynamique.

En ce qui concerne ces travaux (nombre de Schmidt constant), en remplaçant le nombre de Sherwood et le nombre de Reynolds par leur valeur dans la relation (1), on obtient l'expression de la constante de transfert de masse  $k$ , reliée à la vitesse  $v$  par la relation :

$$k = A v^b \quad (2)$$

$$A = G \frac{v^{a-b}}{D^{a-1}} d_p^{b-1} \quad (3)$$

$a$  étant pris égal à  $1/3$  et  $G$ , une constante.

### ANALYSE DU PHENOMENE DE TRANSFERT DANS LE CAS PARTICULIER D'UN REACTEUR ELECTROCHIMIQUE

Le traitement analytique du problème de transfert de matière entre un solide fixe et un liquide en mouvement consiste à résoudre simultanément les équations de continuité, de quantité de mouvement et de matière. Très souvent des phénomènes de transfert de chaleur s'ajoutent, mais il est certain que le problème devient alors très complexe.

La résolution du problème hydrodynamique à lui seul est difficile et n'a été fait que dans le cas où le nombre de Reynolds est faible ( $Re < 1$ ) (écoulement rampant) et encore pour des systèmes simples, du type transfert entre une sphère isolée et un fluide. Dans ce cas, la résolution des équations de Naviers-Stokes a été effectuée et la détermination des profils de vitesse et de pression devient possible. Le problème se complique quand le nombre de Reynolds atteint des valeurs supérieures, par l'apparition de tourbillons autour de la partie arrière de la sphère. Aucune simplification des équations de Naviers-Stokes ne paraît réalisable et c'est seulement pour des valeurs de Reynolds supérieures à 500, lorsque les forces de viscosité peuvent être négligées devant les forces d'inertie, que le problème peut être traité analytiquement dans le cadre de la théorie de la couche limite. Dans tous les cas l'intensité du transfert varie autour de la sphère. Pratiquement, on intègre ce phénomène, en considérant un transfert moyen ou global.

En ce qui concerne le processus fondamental du transport des espèces au sein d'un fluide, c'est la diffusion moléculaire qui reste le plus souvent seul mécanisme intervenant dans le cas d'un milieu fluide immobile. Ce cas limite est extrêmement rare et l'intensité du transfert est presque toujours accrue par l'intermédiaire d'un transport convectif. On considère alors que la majeure partie de la résistance offerte au transfert diffusionnel est constituée par une couche d'épaisseur plus ou moins réduite au voisinage de la surface d'échange. Quel que soit le cas, milieu immobile ou en mouvement, on traduit l'intensité du transfert à l'aide du coefficient  $k$  qui est défini, dans l'hypothèse d'un transfert à faible flux, par la relation :

$$k = \frac{dN}{dS \Delta C} \quad (4)$$

Dans cette équation,  $dN$  représente la quantité élémentaire transférée au niveau de l'élément d'aire d'échange  $dS$  sous l'action d'une différence de potentiel d'échange  $\Delta C$  défini par :

$$\Delta C = C - C_i$$

$C$  est la concentration de l'espèce réagissante et  $C_i$  la concentration à l'interface solide-liquide.

La masse globale transférée, la surface des particules et la concentration au sein de la solution sont faciles à mesurer, alors que la concentration interfaciale est difficile à obtenir directement. La plupart des travaux expérimentaux sont relatifs à la dissolution d'une sphère solide dans un fluide, le système acide benzoïque-eau étant le plus couramment utilisé (réf.12) ; (réf.13). Les études ont été effectuées généralement dans des conditions hydrodynamiques apparemment voisines, pourtant

les divergences entre les résultats sont remarquables. Nous pensons qu'elles proviennent des hypothèses formulées au départ :

- dans le cas de la dissolution d'un solide dans un liquide :
  - i) les particules solides et la solution sont à la même température;
  - ii) la concentration interfaciale est prise comme la concentration à saturation de la solution à cette température.
- dans le cas de la vaporisation, on a coutume de mesurer ou de supposer connue la température de surface et de calculer la tension de vapeur à cette température.

La technique électrochimique semble séduisante pour la détermination du coefficient de transfert de matière. Les résultats obtenus sont assez voisins pour des conditions hydrodynamiques proches. Ces travaux sont effectués dans le cadre du courant limite de diffusion qui est proportionnel au coefficient de transfert de matière solide-liquide et à la concentration de l'espèce réagissante en solution, la concentration interfaciale étant nulle (réf.14).

Certains auteurs (réf.15) ont utilisé une seule particule active située dans un lit inerte de particules de même diamètre; d'autres (réf.5) ; (réf.16) ont utilisé la totalité du lit formé de particules actives.

Pour choisir un système permettant l'étude du transfert de matière, il faut respecter quelques critères (réf.5) :

- la plage de potentiel correspondant au régime de diffusion limite doit être assez grande pour que l'ensemble du lit "travaille" dans les mêmes conditions;
- le changement de surface, dû à la déposition ou à la dissolution doit être négligeable;
- les réactions secondaires ne doivent pas intervenir.

Pour déterminer le coefficient de transfert de matière entre la solution électrolytique et le lit du réacteur, nous avons procédé de la manière suivante :

- détermination expérimentale du courant total,  $I_t$ , qui passe dans le circuit lorsque l'ensemble des particules travaille au courant limite de diffusion;
- étude de la variation de ce courant en fonction des différents paramètres, géométriques et hydrodynamiques, autrement dit: étude de la variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds.

## **BILAN DE MASSE-DISTRIBUTION DE CONCENTRATION**

D'une manière générale, le flux spécifique  $N_j$  d'une espèce  $j$  présente en faible concentration en un point d'une solution peut être exprimé par :

$$\vec{N}_j = - n_j u_j F \varepsilon C_j \vec{\text{grad}} \phi_s - \varepsilon D_j \vec{\text{grad}} C_j + \vec{v} C_j \quad (5)$$

avec:

- $N_j$  : flux de l'espèce  $j$  (mole  $s^{-1} m^{-2}$  de la colonne vide);
- $C_j$  : concentration de l'espèce  $j$  (mole  $m^{-3}$ );
- $n_j$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction;
- $u_j$  : mobilité électrique de l'espèce  $j$  ( $m^2 V^{-1} s^{-1} C^{-1}$ );
- $F$  : nombre de Faraday;
- $\phi_s$  : potentiel de la phase liquide (V);

- $D_j$  : coefficient de diffusion de  $j$  ( $m^2 s^{-1}$ );  
 $v$  : vitesse incidence de l'électrolyte ( $m s^{-1}$ );  
 $\epsilon$  : degré de vide du lit.

L'expression précédente correspond au transport de l'espèce  $j$  respectivement par migration, diffusion et convection.

L'équation générale de bilan pour chacune des espèces présentes en solution s'écrit à partir de la relation générale de continuité :

$$\epsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} + \text{div } \vec{N}_j - r_j^* = 0 \quad (6)$$

où  $\partial C_j / \partial t$  représente le terme d'accumulation et  $r_j^*$  (mole  $s^{-1} m^{-3}$  du lit) le terme réactionnel ou vitesse de réaction :

- $r_j^* > 0$  : production;  
 $r_j^* < 0$  : disparition.

En régime stationnaire, le terme d'accumulation est nul et l'équation précédente s'écrit :

$$\text{div } \vec{N}_j = r_j^* \quad (7)$$

Compte tenu de la relation (5), l'équation (7) se met sous la forme :

$$r_j^* = - \epsilon n_j u_j F \text{div} (C_j \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s) - \epsilon D_j \text{div} (\overrightarrow{\text{grad}} C_j) + \text{div} (\vec{v} C_j) \quad (8)$$

Dans cette étude l'espèce  $j$  désigne l'ion  $Cu^{++}$ , la présence de l'électrolyte support ( $H_2SO_4$  (1N)) permet de négliger le transport migratoire des ions  $Cu^{++}$ , de plus le transfert diffusionnel dans le sens de l'écoulement est négligeable par rapport au transfert convectif dans le même sens; l'équation se limite alors à un écoulement convectif-piston, à savoir :

$$\vec{N} = \vec{v} C \quad (9)$$

Dans le cas du courant limite de diffusion, le terme réactionnel s'écrit sous la forme simple (réf.7) :

$$r_j^* = - k S_p C \quad (10)$$

La combinaison des relations (7), (9), (10), permet d'écrire :

$$\text{div} (\vec{v} C) = C \text{div } \vec{v} + \vec{v} \overrightarrow{\text{grad}} C = - k S_p C$$

Compte tenu de l'équation de continuité pour un fluide incompressible  $\text{div } \vec{v} = 0$ , l'équation précédente devient :

$$\vec{v} \overrightarrow{\text{grad}} C = - k S_p C \quad (11)$$

Dans le cas d'un réacteur à champ axial et dans l'hypothèse d'un écoulement piston, la relation (11) se met donc sous la forme :

$$v(x) \frac{dC(x)}{dx} = -k(x) S_p C(x) \quad (12)$$

Dans un réacteur à géométrie conique, la vitesse est variable à travers le lit de particules, il en est de même pour la constante de transfert puisque cette dernière est directement liée à la vitesse par l'équation (2).

Considérons maintenant, comme l'indique la figure 1, un réacteur à lit conique d'angle  $\theta$ ; si la vitesse incidente du fluide (à  $x = H_1$ ) est  $v_1$ , la vitesse  $v(x)$  à la cote  $x$  est :

$$v(x) = H_1^2 v_1 \frac{1}{x^2} \quad (13)$$

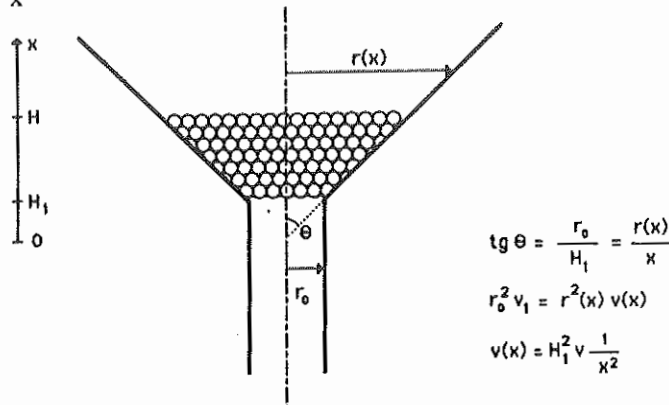


Fig. 1 : Schéma du réacteur

En remplaçant  $v(x)$  par cette expression dans la relation (2), on obtient l'expression de la constante de transfert de matière qui devient, comme la vitesse, une fonction de  $x$  :

$$k(x) = A (H_1^2 v_1)^b \frac{1}{x^{2b}} \quad (14)$$

compte tenu de cette dernière équation et de la relation (13), on peut écrire l'équation différentielle (12) traduisant le bilan massique sous la forme :

$$\frac{dC(x)}{C(x)} = -AS_p H_1^{2b-2} v_1^{b-1} \frac{dx}{x^{2b-2}} \quad (15)$$

qui s'intègre en :

$$\ln C(x) = -AS_p H_1^{2b-2} v_1^{b-1} \frac{x^{3-2b}}{3-2b} + \text{cte} \quad (16)$$

Le calcul de la constante (cte) peut se faire à partir des conditions aux limites :

- dans le cas d'un écoulement ascendant, c'est-à-dire lorsque la solution entre dans le réacteur au niveau  $x = H_1$ , on peut écrire :

$$x = H_1 ; C = C_0$$

l'équation (16) devient alors :

$$C(x) = C_0 \exp[-\omega (x^{3-2b} - H_1^{3-2b})] \quad (17)$$

- dans le cas d'un écoulement descendant, c'est-à-dire lorsque la solution entre dans le réacteur au niveau  $x = H$ , on a :

$$x = H ; C = C_0$$

et l'équation (16) devient alors :

$$C(x) = C_0 \exp[-\omega (H^{3-2b} - x^{3-2b})] \quad (18)$$

Dans les équations (17) et (18) :

$$\omega = \frac{1}{3-2b} AS_p (v_1 H_1^2)^{b-1} \quad (19)$$

### EXPRESSION THEORIQUE DU COURANT TOTAL

Pour un élément de surface  $dS_e$  d'électrode la relation donnant la densité de courant limite peut s'écrire (ref.7) :

$$i_1 = -knFC \quad (20)$$

L'expression du courant total,  $I_t$  qui passe dans le circuit est obtenue en intégrant l'équation (20) sur toute la surface du lit :

$$I_t = \iint_{S_e} -knFC dS_e \quad (21)$$

En introduisant le concept de surface spécifique défini par :

$$dS_e = S_p dV \quad (22)$$

et pour un réacteur de forme conique ayant pour surface de base à une cote  $x$ ,  $\Omega(x)$ , la relation (22), se met sous la forme :

$$dS_e = S_p \Omega(x) dx \quad (23)$$

la relation (21) devient :

$$dI_t(x) = -knFC(x)S_p \Omega(x)dx \quad (24)$$

soit en remplaçant  $\Omega(x)$  par  $\pi x^2 \text{tg}^2 \theta$  (fig.1) et  $k$  par la relation (14); on obtient :

$$dI_t(x) = -\pi \text{tg}^2 \theta (H_1^2 v_1)^b nFS_p A x^{2-2b} C(x) dx \quad (24)'$$

ou encore, compte tenu de (15) et du débit volumique d'écoulement  $Q$ , défini comme :

$$Q = \pi H_1^2 v_1 \text{tg}^2 \theta \quad (25)$$

l'équation (24)' devient :

$$dI_t(x) = nFQ dC(x)$$

soit finalement :

$$I_t = \int_{\text{entrée}}^{\text{sortie}} dI_t(x)$$

devient naturellement :

$$I_t = - nFQ(C_0 - C_F) \quad (26)$$

$C_F$  désigne la concentration de sortie du liquide. En remplaçant  $C_F$  par son expression, on obtient :

$$I_t = - nFQC_0 [1 - \exp - \omega (H^{3-2b} - H_1^{3-2b})] \quad (27)$$

avec au maximum :

$$I_{\text{max}} = - nFQC_0 \quad (28)$$

$I_t$  correspond à la quantité d'ions effectivement déchargés dans le lit du réacteur.

### EXPRESSION DES RENDEMENTS

Lorsque le temps de séjour de la solution n'est pas suffisant pour déposer tout le métal, le courant mesuré  $I_t$  est plus faible que  $I_{\text{max}}$  ; la concentration de sortie de la solution a une valeur finie non nulle.

Par définition, le rapport  $I_t$  à  $I_{\text{max}}$  est le rendement matière du réacteur :

$$R_p = \frac{I_t}{I_{\text{max}}}$$

L'expression du rendement prend deux formes selon que l'on fait appel à la relation (28) :

$$R_p = - \frac{I_t}{nFQC_0} \quad (29)$$

ou encore à la relation (26) :

$$R_p = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \quad (30)$$

Le rendement s'apparente alors à un taux de conversion. On peut utiliser indifféremment (29) ou (30) pour le calcul du rendement à condition que le courant  $I_t$  mesuré corresponde effectivement à la réaction désirée, autrement dit correspondant à un rendement faradique,  $R_F$ , unitaire défini par le rapport du nombre de charges échangées par unité de temps pour le seul système réactionnel envisagé, au courant total qui passe dans le circuit :



$$R_f = - \frac{nFQ(C_0 - C_p)}{I_t} \quad (31)$$

Dans ce cas, l'équation (29) se généralise en :

$$R_p = - R_f \frac{I_t}{nFQC_0} \quad (32)$$

Dans le cas où la solution utilisée est soumise, tout au long des expériences, à une atmosphère d'azote, on élimine le risque d'avoir la réaction parasite de réduction de l'oxygène dissous. Ainsi la valeur de  $R_f$  est alors voisine de l'unité.

## PARTIE EXPERIMENTALE-DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé est schématisé sur la figure 2. Pour l'étude expérimentale on a utilisé une cellule de forme conique en altuglass d'angle  $\theta = 19,2^\circ$  et de petit diamètre  $11 \cdot 10^{-3}$  m. Le diamètre des particules est l'un des paramètres de l'étude; il a varié entre 1,55 mm et 3,72 mm.

La cellule repose sur un distributeur qui assure avec une section calmante, formée de billes de verre de 2 mm environ, une distribution uniforme de la solution. Cette dernière est aspirée à l'aide d'une pompe centrifuge d'un bac de stockage de 40 litres où règne une atmosphère d'azote afin de désaérer la solution et d'éliminer ainsi la réaction secondaire de réduction de l'oxygène dissous. Le débit d'électrolyte est mesuré à l'aide d'un rotamètre à bille. Une déverse permet de collecter l'électrolyte sortant. L'amenée de courant est constituée d'un fil de cuivre d'environ 2 mm de diamètre, situé à la base du lit. L'anode est une grille de platine placée au-dessus du lit poreux. Une électrode de référence au calomel et KCl saturé, reliée par un tube capillaire permet d'imposer un potentiel  $E^*$  en haut du lit. La tension locale  $E(x) = \phi_M(x) - \phi_S(x)$  est mesurée au sein du lit à l'aide d'une sonde composite. C'est une fine bille de cuivre, couplée avec un capillaire, relié à une électrode de référence identique à la précédente; la bille prend le potentiel métallique  $\phi_M(x)$  et le capillaire prend le potentiel solution  $\phi_S(x)$ . Un potentiostat du type Tacussel (PRT 20-2) impose le potentiel  $E^*$  au point le plus cathodique du lit. Le tube capillaire peut se déplacer verticalement à l'aide d'un système de vis sans fin et sa position dans le lit est repérée à l'aide d'un vernier. C'est ainsi qu'on peut mesurer les potentiels à chaque niveau du lit.

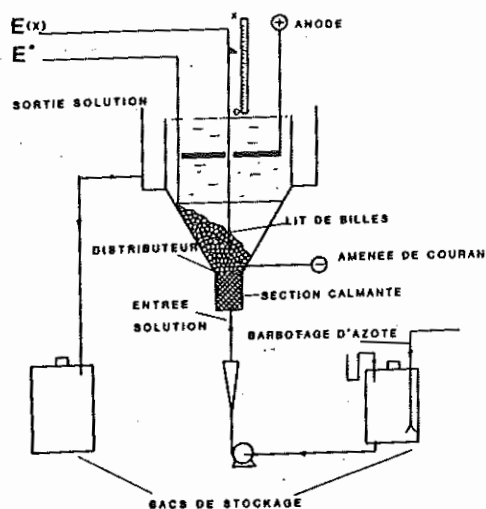


Fig. 2 : Schéma du dispositif expérimental

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Au cours de nos différents essais on a fait varier les paramètres suivants :

- la hauteur du lit;
- le diamètre des particules;
- la concentration de la solution;
- le débit, du fluide percolant;
- le sens de percolation.

Les tableaux 1 à 3 font apparaître le courant de diffusion limite dû à l'ensemble du lit de particules et les rendements correspondants, calculés à partir de l'expression (30).

L'analyse des différents tableaux montre que le courant de diffusion limite augmente avec les paramètres suivants :

- la vitesse de percolation;
- le volume du lit de particules;
- la concentration à l'entrée du réacteur;
- la surface spécifique.

**Tableau 1 : Percolation ascendante**

Conditions d'essai	$Q \cdot 10^7$ ( $m^3 s^{-1}$ )	$I_L \cdot 10^3$ (A)	$R_p$
$C_0 = 1,08 \text{ mole } m^{-3}$	1,139	7,84	0,32
$d_p = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	2,277	10,44	0,22
$H = 5,755 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	3,167	13,20	0,2
$H_1 = 3,255 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	4,445	14,82	0,16
$\theta = 9,6^\circ$	5,40	15,76	0,14
	7,57	18,75	0,115
	9,65	20,12	0,1
$C_0 = 1,08 \text{ mole } m^{-3}$	1,139	9,49	0,4
$d_p = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	2,277	14,0	0,295
$H = 6,255 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	3,167	16,83	0,255
$H_1 = 3,255 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	4,445	18,07	0,195
$\theta = 9,6^\circ$	5,40	19,13	0,17
	7,57	22,1	0,14
$C_0 = 1,08 \text{ mole } m^{-3}$	1,139	10,68	0,45
$d_p = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	2,277	15,9	0,335
$H = 6,755 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	3,167	19,80	0,3
$H_1 = 3,255 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	4,445	22,7	0,245
$\theta = 9,6^\circ$	5,40	24,76	0,22
	7,57	25,25	0,16

Tableau 2 : Percolation ascendante

Conditions d'essai	Q. 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	I <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup> (A)	R <sub>p</sub>
C <sub>0</sub> = 1,482 mole m <sup>-3</sup>	1,139	13,03	0,4
d <sub>p</sub> = 2,023.10 <sup>-3</sup> m	2,277	18,24	0,28
H = 5,755.10 <sup>-2</sup> m	3,167	22,19	0,245
H <sub>1</sub> = 3,255.10 <sup>-2</sup> m	4,444	25,42	0,2
θ = 9,6°			
C <sub>0</sub> = 2 mole m <sup>-3</sup>			
d <sub>p</sub> = 2,023.10 <sup>-3</sup> m	1,139	19,34	0,44
H = 5,755.10 <sup>-2</sup> m	2,277	26,37	0,3
H <sub>1</sub> = 3,255.10 <sup>-2</sup> m			
θ = 9,6°			
C <sub>0</sub> = 1,08 mole m <sup>-3</sup>	1,139	11,87	0,5
d <sub>p</sub> = 1,556.10 <sup>-3</sup> m	2,277	18,98	0,4
H = 5,755.10 <sup>-2</sup> m	3,167	24,42	0,37
H <sub>1</sub> = 3,255.10 <sup>-2</sup> m	4,444	26,86	0,29
θ = 9,6°			

Tableau 3 : Percolation descendante

Conditions d'essai	Q. 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	I <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup> (A)	R <sub>p</sub>
C <sub>0</sub> = 1,51 mole m <sup>-3</sup>	1,139	13	0,39
d <sub>p</sub> = 2,82.10 <sup>-3</sup> m	3,167	26	0,28
H = 6,255.10 <sup>-2</sup> m	4,444	28	0,22
H <sub>1</sub> = 3,255.10 <sup>-2</sup> m	5,4	30	0,19
θ = 9,6°	7,57	32	0,145
	9,653	33	0,12
	11,805	34	0,1
C <sub>0</sub> = 1,51 mole m <sup>-3</sup>	1,139	14	0,42
d <sub>p</sub> = 2,82.10 <sup>-3</sup> m	3,166	28	0,3
H = 6,755.10 <sup>-2</sup> m	4,444	33	0,25
H <sub>1</sub> = 3,255.10 <sup>-2</sup> m	5,4	35	0,22
θ = 9,6°	7,57	37	0,165
C <sub>0</sub> = 1,51 mole m <sup>-3</sup>	1,139	16	0,48
d <sub>p</sub> = 2,023.10 <sup>-3</sup> m	2,277	23	0,345
H = 6,255.10 <sup>-2</sup> m	3,167	30	0,325
H <sub>1</sub> = 3,255.10 <sup>-2</sup> m	4,444	34	0,26
θ = 9,6°			

### CORRELATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La combinaison des relations (17), (18) et (30) permet de constater que le rendement du réacteur ne dépend pas du sens d'écoulement et peut se mettre sous la forme générale :

$$R_p = 1 - \exp[-\omega (H^{3-2b} - H_1^{3-2b})] \quad (33)$$

$\omega$  est donnée par l'expression 19 ou également, en remplaçant A par la relation (3) et  $S_p$  par :

$$S_p = 6(1-\epsilon)/d_p = 3,6/d_p$$

$\epsilon$ : étant le degré de vide (= 0,4 pour un lit fixe de particules sphériques), par :

$$\omega = \frac{3,6}{3-2b} A_1 d_p^{b-2} (v_1 H_1^2)^{b-1} \quad (34)$$

avec :

$$A_1 G \frac{v^{a-b}}{D^{a-1}} \quad (35)$$

Afin de linéariser le rendement en fonction de la vitesse, on a utilisé, en considérant les équations (33) et (34) le protocole mathématique suivant :

$$Y = -\text{Ln}(1 - R_p)$$

$$\ln Y = (b-1) \ln v_1 + \ln \frac{3,6}{3-2b} A_1 d_p^{b-2} H_1^{2b-2} (H^{3-2b} - H_1^{3-2b}) \quad (36)$$

On a ainsi déterminé la constante  $A_1$  et l'exposant b qui ont servi à établir une corrélation empirique de transfert de matière.

Au cours de nos différents essais nous avons fait varier le diamètre des particules et la vitesse de circulation de l'électrolyte, donc le nombre de Reynolds. La viscosité de la solution électrolytique étant restée constante, le nombre de Schmidt n'a pas varié.

Sur les figures 3 à 6, on a porté :  $(-\text{Ln } Y)$  vs  $(-\text{Ln } v_1)$  pour différents essais; on remarque que les points expérimentaux s'alignent sur des droites de pente  $(b-1)$  et d'ordonnée à l'origine :

$$\ln \frac{3,6}{3-2b} A_1 d_p^{b-2} H_1^{2b-2} (H^{3-2b} - H_1^{3-2b}) \quad (37)$$

Sur ces courbes on peut observer les phénomènes qualitatifs suivants :

- Les points expérimentaux se distribuent sur des droites sensiblement parallèles ( $b-1 \approx \text{cte}$ );
- l'ordonnée à l'origine est une fonction de  $H_1$ , H et  $d_p$ ;
- pour un lit de particules, le rendement diminue quand le débit d'électrolyte augmente;
- pour un lit donné, le rendement ne dépend pas de la concentration;
- à débit d'électrolyte constant:
  - \* pour une hauteur de lit donnée le réacteur est d'autant plus performant que la surface spécifique est importante, c'est-à-dire que le diamètre de particule est faible;
  - \*\* pour un diamètre de particule donné, le taux de conversion augmente avec la hauteur du lit poreux, c'est-à-dire qu'il augmente avec le temps de séjour de la solution.

Le tableau 4 rassemble un ensemble de résultats relatifs aux constantes b et  $A_1$  pour différentes hauteurs du lit et différents diamètres de particules.

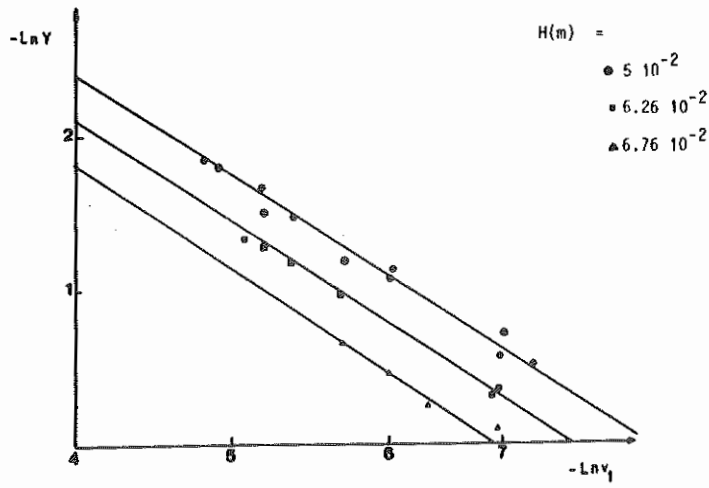


Fig. 3 : Effet de la hauteur du lit sur le rendement

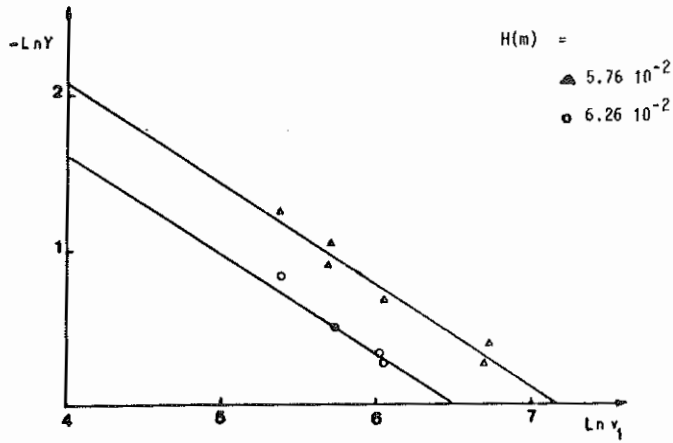


Fig. 4 : Effet de la hauteur du lit sur le rendement

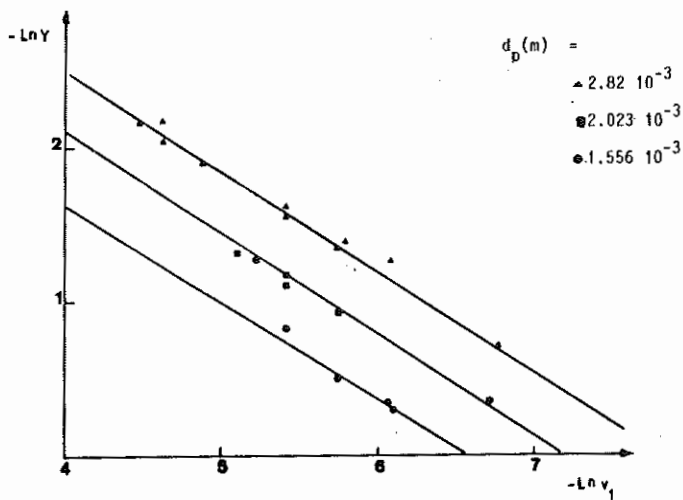


Fig. 5 : Effet du diamètre des particules sur le rendement

**Tableau 4 : Valeurs des constantes  $A_1$  et b**

$d_p = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

H (m).10 <sup>2</sup>	b	$A_1 \cdot 10^6$
5,76	0,37	2,67
6,26	0,37	2,64
6,76	0,37	2,46

$d_p = 2,023 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

H (m).10 <sup>2</sup>	b	$A_1 \cdot 10^6$
5,76	0,34	1,60
6,26	0,34	1,64
6,76	0,34	1,76

$d_p = 1,556 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

H (m).10 <sup>2</sup>	b	$A_1 \cdot 10^6$
5,76	0,34	1,43
6,26	0,34	1,74

$H = 6,26 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

$d_p$ (m).10 <sup>3</sup>	b	$A_1 \cdot 10^6$
2,82	0,37	2,67
2,02	0,34	1,64
1,56	0,34	2,74

Enfin, un lissage de l'ensemble des points expérimentaux par la méthode de Gauss-Newton programmée sur ordinateur a donnée les résultats suivants:  $A_1 = 1,92 \cdot 10^{-6}$  et  $b = 0,35$ .

La corrélation proposée est donc :

$$Sh = 2,1 Re^{0,35} Sc^{0,33}$$

#### COMPARAISON AVEC D'AUTRES TRAVAUX

La comparaison de la corrélation trouvée avec d'autres travaux effectués avec des géométries de réacteurs différentes et avec des conditions hydrodynamiques voisines semble en bon accord.

Olive (réf.6) propose la relation suivante:

$$Sh = 2,3 Re^{0,35} Sc^{0,33}$$

Mowla (réf.10) proposent pour le transfert de matière dans un réacteur à champ croisé la corrélation :

$$Sh = 2 + 2.05 Re^{0,33} Sc^{0,33}$$

ou

$$Sh = 2,27 Re^{0,33} Sc^{0,33}$$

## CONCLUSION

La technique électrochimique permet facilement l'obtention d'une corrélation pour le calcul du coefficient de transfert de matière entre un solide et un liquide. Elle peut être appliquée à un réacteur à lit fixe conique travaillant dans son ensemble au courant limite de diffusion.

A partir des équations de bilan de masse, il a été possible de proposer des expressions analytiques de variation de la concentration, du taux de conversion, des divers rendements,... autant de données indispensables pour dimensionner un réacteur à récupération de métaux en solution.

La corrélation des résultats empiriques proposée se trouve en bon accord avec diverses relations effectuées dans des conditions hydrodynamiques voisines et des géométries de réacteurs différentes.

## ANNEXE

Propriétés de l'électrolyte	Caractéristique	Valeur mesurée
Masse volumique	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	1030
Viscosité dynamique	$\mu$ (kg m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,12 10 <sup>-3</sup>
Coefficient de diffusion	D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	6 10 <sup>-3</sup>
Nombre de Schmidt	Sc = $\mu/\rho D$	1830
Conductivité	$\sigma_0$ ( $\Omega$ m <sup>-1</sup> )	20

## NOMENCLATURE

A	: Constante	
A <sub>1</sub>	: Constante = A d <sub>p</sub> <sup>a-1</sup>	
C <sub>0</sub>	: Concentration de la solution à l'entrée	(mole m <sup>-3</sup> )
C <sub>F</sub>	: Concentration à la sortie	(mole m <sup>-3</sup> )
C(x)	: Concentration locale de la solution	(mole m <sup>-3</sup> )
D	: Coefficient de diffusion	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
E	: Tension d'électrode	(V)
E(x)	: Tension locale d'électrode	(V)
E*	: Tension de pilotage	(V)
E(H <sub>1</sub> )	: Tension à la côte x <sub>0</sub>	(V)
E(H)	: Tension à la côte H	(V)
ΔE	: Critère de dimensionnement	(V)
F	: Nombre de Faraday = 96500	(C mole <sup>-1</sup> )
G	: Constante	
H	: Hauteur du lit du réacteur	(m)
H <sub>1</sub>	: Hauteur mesurée à partir de l'origine, zéro, et correspondant à l'entrée du réacteur	(m)
N <sub>j</sub>	: Flux de l'espèce j	(mole s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
Q	: Débit volumique d'électrolyte	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
S <sub>p</sub>	: Surface spécifique des billes	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>f</sub>	: Rendement faradique	
R <sub>p</sub>	: Rendement par passage	
X <sub>t</sub>	: Taux de conversion	
a	: Constante	
b <sub>1</sub>	: Constante	
d <sub>p</sub>	: Diamètre des particules	(m)

$k$	: Coefficient de transfert de matière	$(m\ s^{-1})$
$n_j$	: Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction	
$u_j$	: Mobilité électrique de l'espèce $j$	$(m^2\ V^{-1}\ s^{-1}\ C^{-1})$
$r_0$	: Petit rayon (d'entrée) du réacteur	$(m)$
$r^*$	: Terme réactionnel	$(mole\ m^3\ s^{-1})$
$r(x)$	: Rayon à chaque côte $x$ du réacteur	$(m)$
$v_1$	: Vitesse à la côte $x = H_1$	$(m\ s^{-1})$
$v(x)$	: Vitesse locale du fluide percolant	$(m\ s^{-1})$
$x$	: Abscisse dans le réacteur	$(m)$
$\epsilon$	: Degré de vide du lit	
$\mu$	: Viscosité dynamique de la solution	$(kg\ m^{-1}\ s^{-1})$
$\nu$	: Viscosité cinématique de la solution	$(m^2\ s^{-1})$
$\sigma_M$	: Conductivité métallique	$(\Omega^{-1}\ m^{-1})$
$\theta$	: Angle	(degré)
$\phi_M$	: Potentiel de la phase métallique	$(V)$
$\phi_S$	: Potentiel de la phase solution	$(V)$
$\omega$	: Constante	
$\Omega(x)$	: Surface de base du réacteur	$(m^2)$

#### REFERENCES

- 1 R. E. Sioda, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 57.
- 2 R. E. Sioda, *Electroanal. Chem*, 34 (1972) 339.
- 3 D. N. Bennion, J. Newman, *J. Appl. Electrochim.*, 2 (1972) 113.
- 4 A. Gaunand, Thèse de Docteur Ingénieur, Nancy I, France (1977).
- 5 F. Coeuret et A. Storck, *Eléments de Génie Electrochimique*, Technique et Documentation - Lavoisier, 1984.
- 6 H. Olive, G. Lacoste, *Revue Générale de l'électricité*, (12) 88, (1981) 980.
- 7 M. Benzina, Thèse de troisième cycle, I.G.C., Toulouse, France, 1982.
- 8 P. Appel, J. Newman, *A.I.Ch.E. Journal*, 22-6 (1976) 979.
- 9 V. Levich, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, 1962.
- 10 D. Mowla, Thèse de Docteur Ingénieur, I.G.C., Toulouse, France (1982).
- 11 R.B. Bird, N.E. Stewart and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley U.S.A. (1960).
- 12 P. N. Rowe, K. T. Claxton, J. B. Lewis, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 14 (1965) 43.
- 13 J.H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook* 5ième éd., Mac Graw Hill, 1987.
- 14 M. Benzina, A. Ratel, G. Lacoste et A. Bellagi, *J. Soc. Chim. Tunisie* N° 11 Juin (1984) 34.
- 15 A. J. Karabelas, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1971.
- 16 H. Olive, G. Lacoste, *Electrochimica Acta.*, 24 (1979) 1109.